

T S5/7

5/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002503460

WPI Acc No: 1980-21479C/198012

Shrink-proofing wool etc. - by treating fabric with water soluble  
hardenable polymer in aq. medium, then adding deposition agent

Patent Assignee: IWS NOMINEE CO LTD (IWSN )

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
NL 7808920	A	19800304				198012 B
<u>DE 2837851</u>	A	19800320				198013
JP 55036312	A	19800313				198017
FR 2434888	A	19800430				198024
NL 175839	B	19840801				198433
JP 85031943	B	19850725				198534

Priority Applications (No Type Date): NL 788920 A 19780830.

Abstract (Basic): NL 7808920 A

Fabric is treated with a soln. of a water-soluble hardenable polymer (I) in an aq. medium. Simultaneously or subsequently, the fabric is treated with a compatible deposition agent (II) which lowers the solubility of the (I). The polymer is then allowed to deposit onto the textile and to cure. Suitable polymers (I) are polycarbamoylsulphonates, Bunte salt polymers, amphoteric polymers as described in GB application 9467/75, anionic acrylate emulsions, cationic polymers such as polyamide-epihalohydrin polymers, acetidinium polymers, blocked polyisocyanate emulsions, etc.

Process can be effected without using complex appts. and uses relatively cheap raw materials. It is possible to work at neutral or alkaline pH. The process is useful e.g. for crease proofing treatment of keratin-contg. fabrics such as wool.

Derwent Class: A25; A87; F06

International Patent Class (Additional): C08G-018/38; C08G-065/00;

C08J-005/24; D06M-003/06; D06M-013/28; D06M-015/10

?

51

Int. Cl. 2:

**D 06 M 15/16**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

D 06 M 15/52

D 06 M 3/06

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 37 851 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 28 37 851**

21

Aktenzeichen:

P 28 37 851.0

22

Anmeldetag:

30. 8. 78

43

Offenlegungstag:

20. 3. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung von Textilien und damit behandelte Textilien

71

Anmelder:

I.W.S. Nominee Co. Ltd., London

74

Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

Lewis, David Malcolm, Otley; Cockett, Keith Robert Fraser, Keighley;  
West Yorkshire; Allenach, David, Headingley, Leeds (Ver. Königreich)

**DE 28 37 851 A 1**

2837851

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Textil einen wasserlöslichen härtbaren polymeren Stoff in einem wässrigen Medium aufbringt, gleichzeitig oder nachfolgend auf das Textil ein verträgliches Ausziehmittel aufbringt, das die Löslichkeit des polymeren Stoffes herabsetzt, den polymeren Stoff auf das Textil aufziehen läßt und den polymeren Stoff härtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymeren Stoff ein Polymer mit ionischen Ladungen verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymeren Stoff eine Bunte-Salz-Verbindung oder ein Poly-(carbamoylsulfonat) verwendet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen härtbaren polymeren Stoff verwendet, der ein Grundgerüst aus einer polymeren Kette, und mindestens zwei Thiosulfatgruppen pro Molekül aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen polymeren Stoff verwendet, den man aus einem polymeren Di- oder Polyisocyanat durch Um-

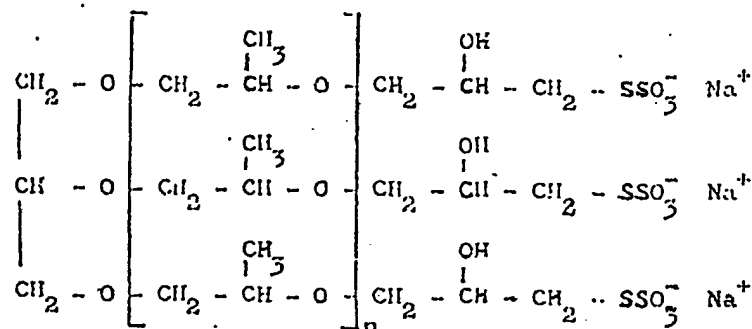
setzung mit einem Bisulfit hergestellt hat.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen polymeren Stoff verwendet, der ein Grundgerüst aus einer polymeren Kette, und mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen polymeren Stoff verwendet, dessen polymere Grundgerüstkette eine Polyoxyalkylenkette ist.

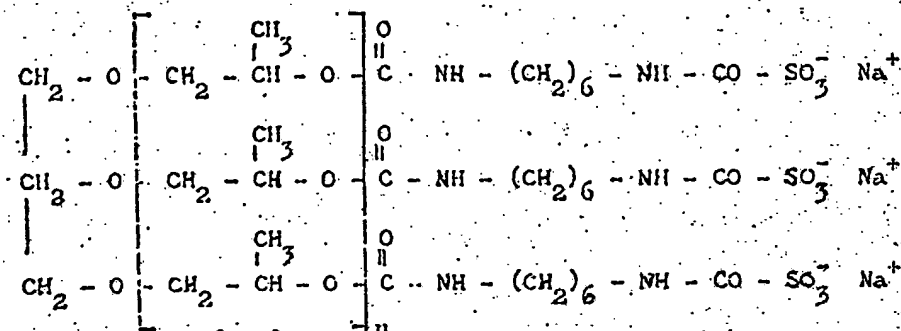
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen polymeren Stoff verwendet, dessen Polyoxyalkylenkette eine Polyoxypropylenkette ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen polymeren Stoff mit der nachstehenden Formel verwendet:



worin n etwa 13 ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen polymeren Stoff mit der nachstehenden Formel verwendet:



worin n etwa 13 ist.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den polymeren Stoff in einer Menge von 0,5 bis 10 % (bezogen auf das Gewicht der Fasern) anwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den polymeren Stoff in einer Menge von 2 bis 4 % anwendet (bezogen auf das Gewicht der Fasern).

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den polymeren Stoff durch ein Alkali härtet.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkali im wässrigen Medium anwendet, das das Polymere von Beginn des Verfahrens an enthält.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkali mit dem polymeren Stoff vormischt und vor der Anwendung auf das Textil altert.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Alterungszeitraum von 10 bis 60 min anwendet.

4

2837851

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkali nach dem Ausziehen des Polymeren aus dem wässerigen Medium anwendet.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkali Ammoniumhydroxid oder Trinatriumphosphat verwendet.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man genügend Alkali anwendet, daß man einen pH-Wert von 8 bis 10 sicherstellt.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausziehmittel ein neutrales anorganisches Salz verwendet.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als anorganisches Salz eines aus der aus Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen starker Säuren bestehenden Gruppe verwendet.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausziehmittel ein Salz aus der aus Natriumsulfat, Natriumjodid, Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Calciumchlorid und Zinksulfat bestehenden Gruppe verwendet.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausziehmittel Magnesiumchlorid verwendet.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausziehmittel in einer Menge von 1 bis 100 g/l des Behandlungsbades anwendet.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ausziehmittel in einer Menge von 5 bis 10 g/l des Behandlungsbades anwendet.

T 51 622

030012/0074

26. Verfahren zur Textilbehandlung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein kurzes Bad verwendet, wobei man

- (I) einen polymeren Stoff und ein Alkali mischt und altern läßt;
- (II) das Bad aus (I) auf das Gut in einer Waschvorrichtung oder einer Walkvorrichtung aufbringt;
- (III) das Gut bewegt, bis man eine gleichförmige Verteilung des Bades erzielt;
- (IV) eine Lösung eines anorganischen Salzes auf das Gut aufsprüht und die Bewegung fortsetzt, bis sie gleichmäßig verteilt ist; und
- (V) das Gut spült, schleudert und trocknet.

27. Verfahren zur Behandlung von Textilien nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein langes Bad verwendet, wobei man

- (I) das Polymere und das Alkali mischt und zu dem Bad zugibt, das das Gut enthält;
- (II) eine Lösung des anorganischen Salzes zugibt und die Temperatur auf 50 °C anhebt;
- (III) nach etwa 30 min weiteres anorganisches Salz zugibt; und
- (IV) nach weiteren 15 bis 30 min das Gut schleudert und trocknet.

28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Textilmaterial ein keratinartiges Material verwendet.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß man als Textilmaterial Wolle verwendet.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Textilmaterial in Form von Strick- bzw. Wirkmeterware oder gestrickten bzw. gewirkten Kleidungsstücken verwendet.

2837851

31. Textilien, erhältlich durch eine Behandlungsmethode gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

Seite	Zeile	Zusammenstellung verwendeter Fachausdrücke (englisch/deutsch)	
1	7	finishing	Ausrüstung
1	8	shrink resistance	Schrumpffestigkeit
1	11	pad mangles	Foulard-Vorrichtung
1	13	short/long liquors	kurze/lange Bäder
2	5	exhaustion	Ausziehen
2	6	exhaust	aufziehen
3	15	stenter	Heißlufttrockner
4	16	carbonization	Carbonisierung
6	11-12	side paddle machines	Seitenhaspelmaschinen
		winch machines	Haspelkufenmaschinen
		beam machines	Kettenbaummaschinen
		dolly washers	Strangwaschmaschinen
7	3	area felting shrinkage	Flächenfilzschumpfen
7	6	loose stock	lose Ware
		sliver	Faserband
		top	Kammzug
10	7	makeweights	Zusatzgewichte
10	11	swatches	Tuchmuster
		2/8's worsted count yarn	Kammgarn-Garnnr. 2/8's
		unscoured	ungeschlichtet
10	12	cover factor	Coverfaktor
12	8	all wool woven worsted 2/2 twill fabric	nur aus Wolle gewobener Kammgarnkörperstoff (2/2)
12	21	throat pressure	Eintrittsdruck
14	28	worsted serge fabric	Kammgarn-Sergestoff
15	7	plain weave	mit Tuchbindung
23	27	laboratory hank dyeing machine	Laborstrangfärbemaschine

030012/0074



Dr. Ing. Dr. Jur. F.    Dr. rer. nat. B.    Dr. rer. nat. D.    Dipl.-Ing. Ch.  
**REDIES   REDIES   TÜRK & GILLE**

- 7 -

**2837851**  
PATENTANWÄLTE

Deutsches Patentamt

8000 München

Telefon (02 11) 71 50 39  
Telefax 8 582 841 rrtg. d  
Telegramme: Returgi Düsseldorf  
Bruckner Straße 20  
D-4000 Düsseldorf 13

Ihr Zeichen:

Unser Zeichen:  
51 622

Datum:  
29. August 1978

Anmelder: I.W.S. Nominee Company Limited, London, Großbritannien

Verfahren zur Behandlung von Textilien  
und damit behandelte Textilien

Die Erfindung betrifft die Behandlung von Textilien insbesondere mit wasserlöslichen polymeren Stoffen.

Polymere Stoffe, wie z.B. die Bunte-Salz-Verbindungen der GB-PS 1 423 342, oder die Poly-(carbamoylsulfonate) der GB-PS 1 419 306, sind als Ausrüstungsmittel für Textilien besonders geeignet, insbesondere zum Verleihen von Schrumpffestigkeit bei keratinartigen Textilmaterialien, wie z.B. Wolle.

Derartige Harze brachte man bisher auf Textilmeterware insbesondere durch Foulard-Vorrichtungen auf. Foulard-Vorrichtungen sind relativ teuer und nicht alle Textilausrüster haben welche. Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Ausrüsten von Textilien, entweder aus kurzen oder langen Bädern, das man mit einer weit verbreiteten Naßverarbeitungsvorrichtung durchführen kann, wobei man einem einfachen Verarbeitungsweg folgt und nur billige Hilfschemikalien verwendet.

**030012/0074**

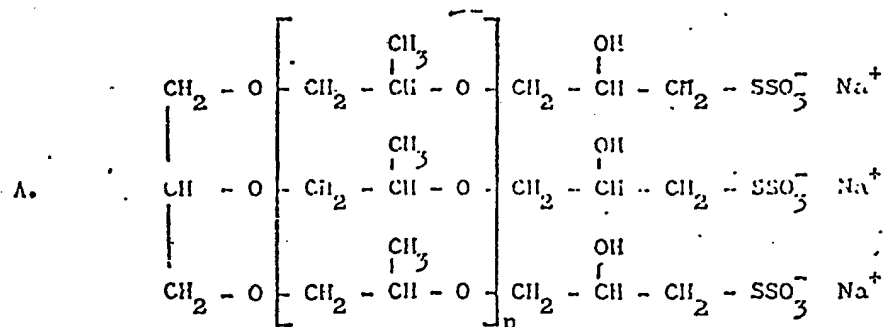
- 8 -

2837851

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Textilien, wobei man einen wasserlöslichen härtbaren polymeren Stoff gegebenenfalls in Gegenwart von Alkali in einem wässrigen Medium auf das Textil aufbringt, gleichzeitig oder nachfolgend ein verträgliches Ausziehmittel anwendet, das den polymeren Stoff auf das Textil aufziehen läßt, und den polymeren Stoff härtet. Der Ausdruck "härtet" schließt auch "härtet lassen" ein.

Das Verfahren ist auf wasserlösliche härtbare Polymere allgemein anwendbar, und insbesondere auf solche, die ionische Ladungen tragen. Beispiele für geeignete Polymere sind Polycarbamoylsulfonate, Bunte-Salz-Polymere, amphotere Polymere der GB-Patentanmeldung Nr. 9467/75, anionische Acrylatemulsionen, kationische Polymere, wie z.B. ein Polyamid/Epichlorhydrin-Polymer, Azetidiniumpolymere und Emulsionen aus blockiertem Polyisocyanat (ionisch gemacht durch Zugabe eines anionischen Oberflächenmittels (surfactant)).

Bevorzugte härtbare polymere Stoffe haben ein Grundgerüst aus einer polymeren Kette, und mindestens zwei Thiosulfatgruppen pro Molekül. Die Kette kann insbesondere eine Polyoxyalkylenkette sein, z.B. eine Polyoxypropylenkette. Besonders bevorzugte Stoffe dieses Typs haben die nachstehende Strukturformel:



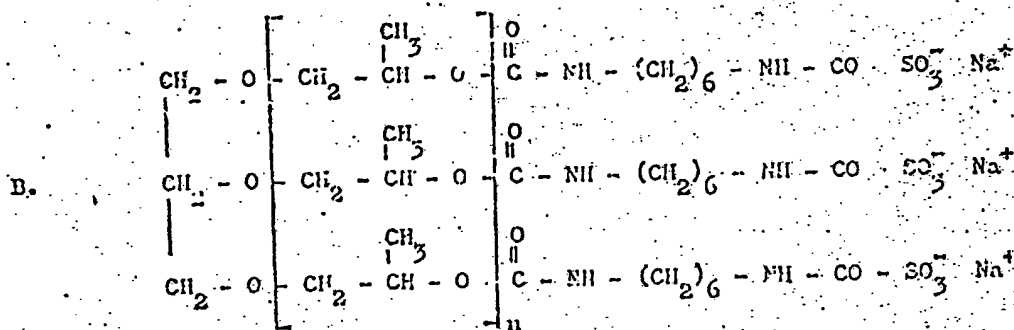
worin n etwa 13 ist.

Andere polymere Stoffe, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbar sind, sind beispielsweise Poly-(carbamoylsulfonate).

- 9 -

2837851

Diese kann man zweckmäßig aus polymeren Di- oder Polyisocyanaten durch Behandlung mit Natriumbisulfit herstellen. Bevorzugte Poly-(carbamoylsulfonate) haben Polyoxyalkylengrundgerüste, z.B. Polypropylengrundgerüste und tragen drei Carbamoylsulfonatgruppen. Besonders bevorzugte Poly-(carbamoylsulfonate) haben die nachstehende Formel:



worin n etwa 13 ist.

Im allgemeinen beträgt die Menge des angewendeten polymeren Stoffes 0,5 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Fasern), wobei man Mengen im Bereich von 2 bis 4 % (bezogen auf das Gewicht der Fasern) bevorzugt.

Arbeitsgänge zum Härten des Polymeren sind z.B.: Entfernen des Gutes (goods) aus dem Behandlungsbad nach dem Ausziehen und Härten bei hoher Temperatur (120 bis 160 °C) vorzugsweise in einem Heißlufttrockner; oder Entfernen des Gutes nach dem Ausziehen, Trocknen des Gutes bei beispielsweise 50 °C, dann Dämpfen des Gutes und Bewirken des Härtens.

Alkali fördern das Vernetzen oder Härten des polymeren Stoffes. Es ist oft vorteilhaft, ein Alkali mit dem polymeren Stoff für einen Alterungszeitraum vorher zu mischen und ein teilweise vernetztes oder aktiviertes Polymeres vor dem Aufbringen auf das Textil herzustellen. Das ist insbesondere vorteilhaft, wenn man mit kurzen Bädern arbeitet. Typischerweise kann man Alterungszeiträume von 10 bis 60 min anwenden. Bei langen Bädern

kann es vorteilhaft sein, den pH-Wert des Bades anzuheben, indem man Alkali beim oder gegen das Ende des Ausziehens zugibt und das Härten fördert, obwohl das nicht wesentlich ist, und man das Härten auf andere Weise durchführen kann, z.B. durch Warmhärten. Man kann ein beliebiges Alkali verwenden, z.B. Alkalimetallcarbonate oder -hydroxide, aber man erzielt besonders gute Ergebnisse bei Verwendung von Ammoniumhydroxid oder, bei kurzen Bädern, von Trinatriumphosphat.

Wenn man Alkali verwendet, reicht die Menge des vorhandenen Alkali insbesondere aus, eine alkalische Reaktion des Behandlungsbades sicherzustellen, vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 10. In einem langen Bad ist es wünschenswert sicherzustellen, daß das Gewicht der vorliegenden oder zugegebenen alkalischen Verbindung ausreicht, eine alkalische Reaktion auf dem Textil zu erzielen, das noch restliche Säure aus einem vorhergehenden Arbeitsgang enthalten kann, beispielsweise einer Carbonisierung.

Das Ausziehmittel kann irgendeine lösliche Verbindung sein, die die Löslichkeit des polymeren Stoffes herabsetzt, und die nicht nachteilig mit anderen vorhandenen Verbindungen reagiert, und sie ist vorzugsweise ionisch, insbesondere ein anorganisches Salz. Allgemein kann man ein beliebiges neutrales Metallsalz verwenden.

Insbesondere kann man Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze starker Säuren verwenden, z.B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  und insbesondere  $\text{MgCl}_2$ . Offensichtlich sind Salze zweiwertiger Metalle doppelt so wirksam (auf Gewichtsbasis) wie Salze von einwertigen Metallen. Die benötigte Menge variiert mit der Art der Verbindung, aber man kann im allgemeinen 1 bis 100 g/l, vorzugsweise 5 bis 10 g/l verwenden. Dreiwertige oder mehrwertige Salze, z.B.  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$ , kann man verwenden, aber weil sie rasch wirken, muß man achtgeben, eine gleichmäßige Behandlung sicherzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man anwenden, wobei man lange oder kurze Bäder anwendet. Wenn man kurze Bäder anwendet, typischerweise 1:1 bis 3:1, wird das Bad praktisch vollkommen vom Textilgut absorbiert. Die bevorzugte Verarbeitungsfolge ist nachstehend beschrieben:

- (I) Man mischt die polymere Verbindung und ein Alkali und läßt altern;
- (II) das Bad von (I) bringt man auf das Gut in einer Waschmaschine oder einer Walkmaschine auf;
- (III) das Gut bewegt man, bis man eine gleichmäßige Verteilung des Bades erzielt;
- (IV) man sprüht eine Lösung eines anorganischen Salzes auf das Gut auf und setzt die Bewegung fort, bis sie gleichmäßig verteilt ist; und
- (V) man spült das Gut, schleudert und trocknet.

Um jedes Risiko einer leichten Entfärbung des behandelten Gutes zu vermeiden, gibt man vorzugsweise ein mildes Bleichmittel auf einer späten Stufe des Verfahrens zu. Geeignete Mittel sind beispielsweise oxydierende Mittel, z.B. Wasserstoffperoxid, und reduzierende Mittel, z.B. Bisulfite.

Man benötigt keine getrennte Härtingsstufe, weil das Polymere am Ende von Stufe (IV) vollständig härtet. Ferner kann man das Verfahren bei Raumtemperatur durchführen, und man hält derart die Energiekosten auf einem Minimum.

Um zu prüfen, ob das Bad am Ende der Stufen (III) und (IV) gleichmäßig verteilt ist, kann man Kennzeichnungsfarben anwenden. Beispielsweise verleiht eine rosa Kennzeichnungsfarbe, die man zum eingesetzten Bad zugibt, dem Gut eine gleichmäßige rosa Farbe, wenn Stufe (III) beendet ist. Wenn man eine blaue Kennzeichnungsfarbe mit der Salzlösung zugibt, kann man die Beendigung von Stufe (IV) bestätigen, wenn das Gut eine gleichmäßige purpurne Farbe hat. Beide Kennzeichnungsfarben werden vollständig während der Spülungsstufe ausgewaschen.

Ein Verfahren mit einem kurzen Bad kann man in einer beliebigen Verarbeitungsvorrichtung mit kurzem Bad durchführen, die das Gut bewegen kann, vorzugsweise mit einer Umwälzbewegung. Waschmaschinen sind besonders geeignet. Für Strick- bzw. Wirkwaren, z.B. Shetland-Sweater, die man im allgemeinen einem Walkvorgang unterwirft, kann man das Verfahren in einer Walkmaschine durchführen.

Wenn man das Verfahren anwendet, indem man lange Bäder verwendet, typischerweise bei Badverhältnissen von 10:1 (uo) bis z.B. 100:1, und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 30:1, sind geeignete Vorrichtungen beispielsweise Seitenhaspelmaschinen, Haspelkufenmaschinen, Kettenbaummaschinen und Strangwaschmaschinen. Eine bevorzugte Verarbeitungsfolge für lange Bäder ist nachstehend angegeben:

- (I) Man gibt das Polymere zu dem Bad, das das Gut enthält und einen pH-Wert von 5 bis 8 hat;
- (II) man gibt eine Lösung eines anorganischen Salzes zu und steigert die Temperatur auf 50 °C;
- (III) nachdem das Ausziehen vollständig ist (üblicherweise in 30 bis 60 min) gibt man Alkali bis zu einem pH-Wert von 9 bis 10 zu; und
- (IV) nach weiteren ca. 15 bis 30 min schleudert man das Gut und trocknet es.

Diese Folge, die die Stufen (III) und (IV) beinhaltet, ermöglicht, daß man das Gut im gleichen Bad ohne Zwischentrocknen färben kann, und erspart eine Verarbeitungsstufe.

Daraus ergibt sich klar, daß man ein Verfahren sowohl im langen als auch im kurzen Bad durchführen kann, wobei man übliche und billige Chemikalien in weit verbreiteten Vorrichtungen unter Anwendung eines kurzen und einfachen Behandlungszyklus einfach anwendet.

Während man das Verfahren allgemein zur Ausrüstung von Textilien

-13-

2837851

anwenden kann, ist es insbesondere auf Textilien von Keratinfasern anwendbar, wie z.B. Wolle. Letzterer verleiht man eine Beständigkeit gegenüber Flächenfilzschumpfen bei einem nachfolgenden Waschvorgang.

Das Verfahren ist auf Textilien anwendbar, deren Gestalt von loser Ware, Faserband, Kammzug und Garn bis zu Meterware und Kleidungsstücken variieren kann. Es ist insbesondere vorteilhaft bei Strick- bzw. Wirkmeterware und gestrickten bzw. gewirkten Kleidungsstücken, insbesondere bei Strick- bzw. Wirkwaren aus Shetland- oder Lammwolle.

Wenn man lange Bäder anwendet, beobachtet man, daß beim Erreichen der Temperatur von 50 °C die Polymer/Salz-Lösung beginnt, milchig auszusehen, während bei einem Temperaturanstieg sie wieder klar wird. Beste Ergebnisse erzielt man, wenn man das Verfahren bei oder nahe der Temperatur der maximalen Trübung durchführt.

Vorzugsweise ist das Gut frei von Schmutz, Fett oder Spinnölen, und daher ist ein Vorschlichten in einer Detergenzlösung empfohlen, vorzugsweise in einer nicht-ionischen Detergenzlösung. Man kann gleicherweise ein nicht-ionisches oder anionisches Detergenz zum Bad zugeben und ein vollständiges Benetzen (wetting-out) des Gutes während der Verarbeitung sicherstellen.

Nachstehend wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert. Die Herstellung oder Herkunft der polymeren Verbindungen der Beispiele 8 bis 60 sind wie folgt.

#### Herstellung von amphoteren Polymeren:

Zwei Polymere stellte man gemäß den GB-Patentanmeldungen Nr. 9467/75 und 28569/77 her, wobei man für das eine den  $H_2SO_4$ -Arbeitsgang und für das zweite den Toluolsulfonsäure-Arbeitsgang anwendete. Sie sind mit APS I bzw. APS II bezeichnet.

-14-

2837851

## Herstellung von APS I

67,5 g eines Präpolymeren mit Isocyanatendgruppen und einem Feststoffgehalt von 80 % (Synthappret LKF von Bayer AG) löste man in 25 g trockenem Äthylacetat. 1,57 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A.R. 100 %) gab man zu und rührte die Reaktionsmischung 45 min. 50 g Isopropylalkohol, 12,5 g Dioxan und 4,5 g Natriummetabisulfit löste man in 15 ml Wasser und gab sie danach zu. Die Reaktionsmischung brachte man auf einen pH-Wert von 5 durch Zugabe von 0,5 g Natriumbicarbonat. Die Reaktion verfolgte man spektrophotometrisch. Das Produkt säuerte man mit 5 g konzentrierter HCl an. Die Analyse des Produktes zeigte, daß es 57 % kationische Gruppen und 43 % anionische Gruppen enthielt.

## Herstellung von APS II

150 g des Präpolymeren mit Isocyanatendgruppen und 80 % Feststoffgehalt (Synthappret LKF) löste man in einer Mischung von 16 g Dioxan und 4 g Äthylacetat. 8 g getrocknetes Toluolsulfonsäuremonohydrat gab man unter Rühren zu, und die Reaktion war in 25 min vollständig. 150 g Isopropylalkohol und 9 g Natriummetabisulfit, in 70 ml Wasser gelöst, gab man zur Reaktionsmischung zu. Die Reaktionsmischung brachte man auf einen pH-Wert von 5 mit 3 g Natriumbicarbonat und rührte ständig. Die Reaktion verfolgte man spektrophotometrisch. Nach der Beendigung säuerte man das Produkt mit 15 g HCl an. Die Analyse zeigte, daß das Produkt 55 % kationische Gruppen und 45 % anionische Gruppen enthielt.

## Herstellung von mit Acetonoxim blockiertem Polyisocyanat

300 Gewichtsteile (0,1 Mol) eines Polypropylenoxidtriols mit einem Molekulargewicht von 3000 trocknete man durch Erwärmen im Vakuum 30 min lang bei 120 °C. Nach dem Abkühlen und Abdecken des Polyols mit Stickstoff gab man 57,4 Gewichtsteile (0,33 Mol) 2,4-Toluoldiisocyanat zu und hielt die Temperatur der Reaktionsmischung bei 75 °C, bis die Analyse der Reaktionsmischung zeigte, daß 45,3 % der ursprünglich vorhandenen Iso-



cyanatreste reagiert hatten. Das Polyisocyanat kühlte man danach auf 35 °C und gab 26,3 Gewichtsteile (0,36 Mol) Acetonoxim zu, rührte die Mischung und löste das Acetonoxim. Das Rühren setzte man fort, bis die IR-Analyse anzeigte, daß alle vorhandenen Isocyanatgruppen mit dem Acetonoxim reagiert hatten.

Das Addukt verdünnte man auf eine 80 %-ige Lösung, indem man 106 Gewichtsteile Toluol zugab.

Eine wässrige Lösung dieses Produktes stellte man her, indem man 10 Gewichtsteile von Atlab Test Surfactant HLB 10 (Honeywill Atlas) in 100 Gewichtsteilen der Lösung des blockierten Polyisocyanats auflöste. Diese Lösung überführte man in eine Mischvorrichtung mit hoher Scherkraft (high shear mixer) und gab 210 Gewichtsteile Wasser zu, während man mit hoher Scherkraft mischte und eine Emulsion mit 25 % Feststoff des blockierten Polyisocyanats bildete.

#### Herstellung anderer Polymerer

"Impranil DLH" ist eine Dispersion eines anionischen aliphatischen Polyesterurethans ohne organische Lösungsmittel und Emulsionsmittel von Bayer AG in Form einer wässrigen Dispersion (40 %). "Impranil DL" und "Impranil 4693" haben eine ähnliche Konstitution.

Polyacrylat E 1070 ist eine selbstvernetzende Polyacrylatemulsion von Röhm and Haas (UK) Ltd. in Form einer wässrigen Emulsion (46 %).

Hercosett 57 ist ein Polyamid/Epichlorhydrin-Harz von Hercules.

Das Bisulfitadditionsprodukt (BAP) des Präpolymeren mit Isocyanatendgruppen und 80 % Feststoffgehalt (Synthapret LKF) stellte man auf bekannte Weise her, wie in der GB-PS 1 419 306 beschrieben.

-16-

2837851

Die Menge des angewandten Polymeren ist in Prozent angegeben und auf das Gewicht der Wolle bezogen.

### Waschprüfung

In den Beispielen prüfte man Stoffproben durch Waschen in einer "Cubex"-Waschmaschine in 15 l Phosphatpufferlösung mit einem pH-Wert von 7 bei 40 °C mit einer Belastung von 1 kg, die gegebenenfalls Zusatzgewichte einschloß. Die Ergebnisse des Flächenfilzschumpfens sind in Prozentanteilen der Veränderung in der Fläche nach 1 h oder 3 h Waschen angegeben.

#### Beispiel 1

Ungeschlichtete Shetlandwolle-Tuchmuster (Kammgarn-Garnnummer 2/8's; gewirkt bzw. gestrickt auf einen Coverfaktor von 0,85) (1 kg) schlichtete man in einer Wascator-Waschmaschine vor, wobei man eine Lösung mit einem Gehalt von 2 g/l eines nicht-ionischen Detergenz (Lissapol NX, ICI), 2 g/l Natriumsulfat und 2 % Natriummetabisulfat (auf Faser- bzw. Stoff-Gewichtsbasis) verwendete. Das Schlichten führte man bei 40 °C 10 min lang durch; das Gut spülte man danach gut und schleuderte es mit einem Beschleunigungsvermögen (pick-up) von bis zu 50 %.

Eine aktivierte Emulsion eines Bunte-Salz-Polyätherpolymeren stellte man her, indem man Trinatriumphosphat (30,0 g) in 1920 ml Wasser löste und danach 80 ml eines Bunte-Salz-Polyäthers (Lankrolan SHR3, Lankro Chemicals Ltd.) mit 40 % Feststoffgehalt zugab (d.h. 16 g/l Bunte-Salz-Polymeres, 15 g/l  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Duratint Pink (5 g/l) gab man auch auf dieser Stufe zu. Diese Lösung ließ man 30 min altern, bevor man sie zum vorgeschlichteten Wollgut zugab. (Wenn man das Wasser auf dem Gut vom Vorschlichten beließ, ergab das ein Badverhältnis von 2,5:1).

Die Zugabe der aktivierten Polymeremulsion zum Gut in der Wascator-Maschine kann man entweder durchführen, indem man sie direkt auf das Gut aufsprüht, während die Maschine einge-

030012/0074

T 51 622

2837851

- 17 -

schaltet ist und eine Umwälzbewegung ergibt, oder indem man sie einfach auf die Masse des Materials vor dem Umwälzen schüttet. In diesem Beispiel führte man das Umwälzen 30 min lang durch, in welcher Zeit sich die rosa gefärbte Lösung rasch und gleichmäßig auf den gewirkten bzw. gestrickten Tuchmustern verteilte; sogar jene Tuchmuster, die zu Beginn des Umwälzzyklus ziemlich weiß waren, wurden als gleichmäßig gefärbt beobachtet, was zeigte, daß sich das Bad gleichmäßig verteilt hatte.

Zu diesem Zeitpunkt gab man 500 ml einer blau gefärbten Lösung (6 % Gewicht pro Volumen) von Natriumchlorid in die Wascator-Maschine zu, und zwar entweder durch Sprühen oder durch einfaches Schütten auf die Masse des Tuchmusters. (Das tatsächliche Badverhältnis betrug danach 3:1.)

Das Umwälzen führte man weitere 15 min durch, worauf man sah, daß alle Tuchmuster gleichmäßig vorgefärbt waren. Die Tuchmuster spülte man danach mit kaltem Wasser und entfernte sowohl die Farbstoffe als auch die anorganischen Salze. Schleudern und Trocknen vervollständigten die Arbeitsmethode.

Drei Tuchmusterproben nahm aus dem vorderen, mittleren bzw. hinteren Teil der Maschine und unterwarf sie ohne Trocknen der 15-l-Cubex-Waschprüfung. Die nachstehenden Ergebnisse wurden beobachtet:

Probe	% Flächenschrumpfen	
	1 h Waschen	3 h Waschen
vorderer Teil der Maschine	-2	0
mittlerer Teil der Maschine	1	1
hinterer Teil der Maschine	-3	-1
nur geschlichtet	35	61

Negative Werte zeigen eine Ausdehnung an.

2837851

Beispiel 2

Der Methode von Beispiel 1 folgte man im wesentlichen mit der Ausnahme, daß man die Verarbeitung in einer "Cherry Tree"-Walkmaschine durchführte, die man üblicherweise zum Walken von wollenen Kleidungsstücken verwendet. Wieder erhielt man eine gute Maschinenwaschbarkeit ohne zwischendurch zu trocknen.

Beispiel 3

Einen nur aus Wolle gewobenen Kammgarnkörperstoff (2/2) schlichtete man auf übliche Weise und gab ihn danach in eine übliche Stoffwalkmaschine. Ein aktiviertes (1,5 h gealtertes) Bad (16 g/l Bunte-Salz-Polyäther (Lankrolan SHR3), 15 g/l Trinatriumphosphat) stellte man wie in Beispiel 1 her und gab 100 kg zu, indem man es langsam auf den bewegten Stoff (40 kg) schüttete. Den Druck an der Eintrittsöffnung (throat) der Walkmaschine stellte man derart ein, daß nach 15 min eine Schrumpfung von 6 % in der Breite eingetreten war. Nach dieser Zeit ließ man den Druck nach, und nach einer Laufzeit von weiteren 15 min sah man, daß man eine gleichmäßige Verteilung des Bades über den Stoff erzeugt hatte. Auf dieser Stufe gab man 50 kg einer Natriumchloridlösung (6 %) zu und behandelte den Stoff weitere 15 min unter einem sehr geringen Eintrittsdruck. Spülen mit Wasser, Schleudern und Trocknen vervollständigten die Arbeitsmethode.

Die Cubex-Prüfung (15 l, 3 h) ergab Null Flächenschrumpfung verglichen mit 43 % bei unbehandeltem Stoff.

Beispiel 4

Shetlandstoff (Kammgarn-Garnnummer 2/8's, gestrickt bzw. gewirkt auf einen Coverfaktor von 0,85) schlichtete man und walkte man in einem nicht-ionischen Detergenz (Lissapol NX, 2 g/l) und wasserfreiem Natriumsulfat (2 g/l). Die Wolle spülte man danach.

T 51 622

030012/0074

2837851

-19-

In ein frisches Bad bei 20 °C und einem Badverhältnis von 30:1 gab man 1,5 g/l (0,880) Ammoniak und danach 5 min später 3,5 % (Feststoff bezogen auf das Gewicht des Stoffes) eines Bunte-Salz-Polyäthers (Lankrolan SHR 3). 15 g/l Natriumchlorid gab man danach zu und ließ das ganze auf eine Temperatur von 50 °C innerhalb von 10 min ansteigen. Ein Ausziehen bis etwa 90 % trat innerhalb von 30 min ein, worauf man weitere 5 g/l Natriumchlorid zugab und das Kreisen weitere 30 min fortsetzte.

Zu diesem Zeitpunkt bestand die Wolle die I.W.S.-Superwash-(TM 185)-Filzshrumpfung (1.h 0 %; 2.h 1 %; 3.h 2 %). Man schleuderte sie jedoch auf übliche Weise und trocknete sie im Trommeltrockner bei 90 °C 15 min lang, wobei man Schrumpfungszahlen feststellte, die jenen des ungetrockneten Stoffes gleich waren.

#### Beispiel 5

Den Shetland-Stoff von Beispiel 4 schlichtete und walkte man. Eine Stammlösung stellte man her mit einem Gehalt von 80 g/l eines Bunte-Salz-Polyäthers (Lankrolan SHR3) und 20 g/l Ammoniak. Man ließ sie 30 min altern. Die geschlichtete und gewalkte Wolle benetzte man bei einem Badverhältnis von 30:1 bei 20 °C und brachte das Bad auf einen pH-Wert von 9 durch Zugabe von Ammoniak. Die Harzmasse gab man danach in einer Dosierung von 3,5 % (bezogen auf das Gewicht des Stoffes) Harzfeststoffgehalt zu, und danach 15 g/l Natriumchlorid. Die Badtemperatur hob man auf 50 °C an und ließ das Bad 30 min kreisen. Weitere 12 g/l Natriumchlorid gab man danach zu und setzte das Kreisen 30 min lang fort.

Das Gut schleuderte man danach, trocknete es im Trommeltrockner (90 °C, 15 min) und prüfte es in der Cubex-Maschine:

T 51 622

030012/0074

-20-

2837851

	1 h	2 h	3 h
Flächenschrumpfen	-1	3	5

Wenn man die Prüfung in der Cubex-Maschine vor dem Trocknen durchführte, verzeichnete man gleich gute Ergebnisse, was anzeigte, daß das Vernetzen des Polymeren auf dem Stoff vor dem Trocknen eintritt.

#### Beispiel 6

Einen Kammgarn-Sergestoff behandelte man auf einer Haspelkufenmaschine auf die Weise von Beispiel 2. Nach dem Schleudern und Trocknen prüfte man den Stoff in einer Cubex-Maschine und erhielt einen Flächenschrumpfwert (3 h, 15 l-Prüfung) von 0 %. Der unbehandelte Stoff ergab einen Wert von 43 %.

#### Beispiel 7

Shetland-Wollproben schlichtete man und walkte man wie in Beispiel 4.

Der Methode von Beispiel 4 folgte man danach mit der Ausnahme, daß man 10 g/l Magnesiumsulfat anstelle von Natriumchlorid zugab. Der pH-Wert des Behandlungsbades betrug 9,5.

Die Temperatur steigerte man auf 50 °C innerhalb von 10 min und hielt sie danach bei 50 °C 5 min lang, worauf man 2 % (bezogen auf das Gewicht des Stoffes) Natriummetabisulfit zugab und das Bad weitere 15 min bei der gleichen Temperatur laufen ließ.

Die Proben schleuderte man danach und erhielt die nachstehenden Waschprüfungsergebnisse, die man an Proben erhielt, die man an der Luft getrocknet hatte oder im Trommeltrockner getrocknet hatte.

T 51 622

030012/0074

-21-

2837851

	Flächenschrumpfen %		
	1 h Waschen	2 h Waschen	3 h Waschen
luftgetrocknet	1	2	3
trommelgetrocknet	0	0	1

Beispiele 8 bis 10

Der verwendete Stoff war ein ungebleichter wollener Flanellstoff mit Tuchbindung mit einem Gewicht von  $185 \text{ gm}^{-2}$ . Man schlichtete ihn mit 1 g/l nicht-ionischem Detergenz (Lissapol N, ICI) und 2 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $40^\circ\text{C}$  10 min lang, worauf man spülte.

Proben des Stoffes behandelte man in einem Bad mit einem Badverhältnis von 40:1, einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$ , einem pH-Wert von 7 und einem Gehalt von 2,0 % (Feststoffgehalt bezogen auf das Gewicht der Wolle) BAP und 10 g/l eines der nachstehenden Metallsalze:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ . Die Temperatur hielt man danach bei  $50^\circ\text{C}$ , bis das Ausziehen eintrat. Die Wolle wurde danach entweder

- (I) gespült und bei  $140^\circ\text{C}$  15 min getrocknet (Warmhärten),
- (II) bei  $50^\circ\text{C}$  15 min lang getrocknet und 5 min lang gedämpft (Dampfhärten), oder
- (III) im Behandlungsbad durch Anheben des pH-Wertes auf 9 und Beibehalten 30 min lang gehärtet, worauf man sie bei  $50^\circ\text{C}$  15 min lang trocknete (Badhärten).

Beispiel Nr.	Metallsalz	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)					
			Warmhärten 1 h	Warmhärten 3 h	Dampfhärten 1 h	Dampfhärten 3 h	Badhärten 1 h	Badhärten 3 h
8	$\text{MgCl}_2$	35	3	11,5	2	8	3	5
9	$\text{CaCl}_2$	20	9,5	25	8	19	4	12
10	$\text{ZnSO}_4$	180	4	19	3,5	15	4	11

unbehandelter Stoff

1 h Waschen 32 %, 3 h 45 %

Beispiele 11 bis 13

Proben von geschlichtetem Flanell behandelte man in einem Bad mit einem Badverhältnis von 40:1, einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur von 50 °C, einem Gehalt von 1 % (Feststoff bezogen auf das Gewicht der Wolle) BAP, 1 % (Feststoff) einer Dispersion eines anionischen aliphatischen Polyesterurethans (Impranil DLH) und 10 g/l eines der nachstehenden Metallsalze:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ .

Die Temperatur hielt man bei 50 °C, bis das Ausziehen eintrat. Die Polymeren härtete man danach wie in den Beispielen 8 bis 10.

Bei- spiel	Metall- salz	Zeit bis zum Aus- ziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)					
			Warmhärten		Dampfhärten		Badhärten	
			1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
11	$\text{MgCl}_2$	25	4,5	18	4	10	1,5	5
12	$\text{CaCl}_2$	12	10	25	4	13	4	15
13	$\text{ZnSO}_4$	90	4	175	6	20	7	24

Beispiele 14 bis 19

Flanellproben behandelte man in einem Bad mit einem Badverhältnis von 40:1, einer Temperatur von 50 °C und einem pH-Wert von 7, einem Gehalt von entweder 4,0 % (Feststoff bezogen auf das Gewicht der Wolle) APS I oder 4,0 % (Feststoff bezogen auf das Gewicht der Wolle) APS II und 10 g/l eines der nachstehenden Metallsalze:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ . Die Temperatur hielt man bei 50 °C, bis das Ausziehen eintrat. Die Proben härtete man danach wie in den Beispielen 8 bis 10.



-23-

2837851

Bei- spiel	Metall- salz	Zeit bis zum Aus- ziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)					
			Warmhärten		Dampfhärten		Badhärten	
			1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h

APS I

14	MgCl <sub>2</sub>	15	7	27	2	13	1	8
15	CaCl <sub>2</sub>	15	3	24	2	20	3,5	18
16	ZnSO <sub>4</sub>	25	2	8	3,5	10	0	1

APS II

17	MgCl <sub>2</sub>	30	5	25	0	9	0	7
18	CaCl <sub>2</sub>	30	4	28	0	11	2	10
19	ZnSO <sub>4</sub>	45	0	5	1	5	0	0

Beispiele 20 bis 22

Proben von geschlichtetem Flanell behandelte man in einem Bad mit einem Badverhältnis von 40:1, einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur von 50 °C, mit einem Gehalt von 4,0 % (Feststoffgehalt) mit Acetoxim blockiertem Polyisocyanat, 0,5 g/l Natriumlaurylsulfat und 10 g/l eines der nachstehenden Metallsalze: MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>. Die Temperatur hielt man bei 50 °C, bis das Ausziehen vollständig war. Das Polymere härtete man danach entweder durch:

- (I) Erwärmen der Probe auf 140 °C 15 min lang, oder  
(II) Trocknen bei 50 °C 15 min lang und danach Dämpfen 5 min lang.

Beispiel Nr.	Metallsalze	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)			
			Warmhärten		Dampfhärten	
			1 h	3 h	1 h	3 h
20	MgCl <sub>2</sub>	45	0	1	0	1,5
21	CaCl <sub>2</sub>	45	2	6	2	2,5
22	ZnSO <sub>4</sub>	60	0	1	0	7

Beispiele 23 bis 24

Die Methode von Beispiel 8 wiederholte man unter Verwendung von 5 % (Feststoff bezogen auf das Gewicht der Wolle) einer selbstvernetzenden Polyacrylatemulsion (Polyacrylat E 1070),

-24-

2837851

worauf man bei 150 °C 15 min warmhärtete. Die Ergebnisse sind nachstehend gegeben:

Beispiel Nr.	Metallsalz	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)	
			1 h	3 h
23	MgCl <sub>2</sub>	60	0	6
24	CaCl <sub>2</sub>	80	0	14

#### Beispiele 25 bis 27

Die Methode von Beispiel 8 wiederholte man unter Verwendung eines Polyamid/Epichlorhydrin-Harzes (Hercosett 57 von Hercules) zusammen mit einem anionischen Ausziehmittel, Natriumhexametaphosphat (Calgon PT). Man wendete Warmhärten bei 140 °C 15 min lang an. Man erhielt die nachstehenden Ergebnisse:

Beispiel Nr.	% Polyamid/ Epichlorhydrin- Harz (Hercosett 57) <sup>+</sup>	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)	
			1 h	3 h
25	10	45	1	6
26	8	25	2	7
27	6	30	5	11

<sup>+</sup> bezogen auf Wolle-  
gewicht

#### Beispiele 28 bis 33

Um die Wirkung der Konzentration des Metallsalzes zu bestimmen, wiederholte man Beispiel 11, wobei man verschiedene Konzentrationen von MgCl<sub>2</sub> anwendete. In jedem Fall trocknete man den Stoff und härtete ihn bei 140 °C 15 min lang warm.

-25-

2837851

Beispiel Nr.	MgCl <sub>2</sub> - Konzentration	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)	
			1 h	3 h
28	4	60	0	0
29	5	40	0	0
30	6	30	0	0
31	7	20	1	3,4
32	8	15	1,4	5,5
33	10	12	0,4	6,4

Es ist ersichtlich, daß die Auszugsgeschwindigkeit durch die Konzentration von MgCl<sub>2</sub> geregelt wird. Rasche Auszugszeiten sind im allgemeinen nicht bevorzugt, weil die Waschbarkeit und Handhabung des behandelten Gutes vielleicht nicht den Standard erreichen, den man bei besser regeltem Ausziehen erzielen kann.

#### Beispiele 31 bis 38

Die Beispiele 28 bis 33 wiederholte man, wobei man 7 g/l MgCl<sub>2</sub> verwendete und die Badtemperatur variierte. Man wendete Warmhärten wie vorhin an. Die Ergebnisse der Waschprüfungen sind nachstehend gegeben:

Beispiel Nr.	Badtemperatur	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)	
			1 h	3 h
34	30°	50	0	5
35	40°	35	0	5,3
36	50°	20	0,5	3,5
37	60°	16	1	2,5
38	70°	12	1	6,4

#### Beispiele 39 bis 43

Man wiederholte die Beispiele 28 bis 33, wobei man verschiedene Verhältnisse von BAP zur Dispersion des anionischen aliphatischen Polyesterurethans (Impranil DLH) innerhalb des Bereichs verwendete. 2,0 % BAP: 0 % der Dispersion (DLH) bis 0 % BAP: 2 % der Dispersion (DLH) mit einem Gesamtfeststoffgehalt von

2 % wendete man an. Die Auszugszeit wurde konstant gehalten (bei 45 min), indem man die  $MgCl_2$ -Konzentration entsprechend dem Verhältnis der Polymeren variierte. Man härtete durch trockene Wärme bei 140 °C 15 min lang. Die Ergebnisse der Waschprüfungen waren wie folgt:

Beispiel Nr.	% BAP bezogen auf das Gewicht der Wolle	% Disper- sion DLH bezogen auf das Gewicht der Wolle	$MgCl_2$ - Konzentration g/l	Flächenschrumpfen (%)	
				1 h	3 h
39	2,0	0	9,0	0	1
40	1,5	0,5	7,0	1,5	0,5
41	1,0	1,0	6,0	1	1
42	0,5	1,5	3,0	0,5	1
43	0	2,0	3,5	9,8	30,3

#### Beispiele 44 bis 47

Die Beispiele 28 bis 33 wiederholte man an gewirktem bzw. gestrecktem Stoff. Der verwendete Stoff war einfacher Jersey-Wollstoff, der aus Kammgarn mit der Garnnummer 2/24's bis zu einem Coverfaktor von 1,1 gestrickt bzw. gewirkt wurde. Man schlichte ihn mit 1 g/l nicht-ionischem Detergenz (Lissapol N) und 2 g/l  $Na_2SO_4$  bei 40 °C 10 min lang und spülte ihn danach.

Stoffproben behandelte man in einem Bad mit einem Gehalt von 1,5 % BAP, 1,5 % einer Dispersion eines anionischen aliphatischen Polyesterurethans (DLH) (bezogen auf das Gewicht der Wolle) und 4 bis 10 g/l  $MgCl_2$ . Die Temperatur stellte man bei 50 °C und den pH-Wert bei 7 ein, und hielt sie, bis das Ausziehen vollständig war. Stoffproben härtete man danach in der Wärme bei 140 °C 15 min.

-27-

2837851

Beispiel Nr.	MgCl <sub>2</sub> -Konzentration g/l	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)	
			1 h Waschen	3 h Waschen
44	4	44	1	4
45	6	22	0	6
46	8	11	1	3
47	10	7,5	0	5
unbehandelter Stoff				70

Beispiele 48 bis 50

Beispiel 45 wiederholte man, wobei man 2 % BAP (Feststoff bezogen auf das Gewicht der Wolle) und 1 % der Dispersion eines anionischen aliphatischen Polyesterurethans (DLH) (Feststoffgehalt auf Basis des Gewichts der Wolle) bei einem pH-Wert von 7 und 50 °C verwendete, wobei man die Bedingungen aufrecht erhielt, bis das Ausziehen vollständig war. Die Proben wurden danach entweder:

- aus dem Bad bei einem pH-Wert von 7 entfernt und im Trommeltrockner getrocknet,
- im Bad durch Anheben des pH-Wertes auf 8 und Beibehalten für 10 min gehärtet und im Trommeltrockner getrocknet, oder
- im Bad gehärtet, indem man den pH-Wert auf 9 anhub und 10 min lang hielt, worauf man im Trommeltrockner trocknete.

Beispiel Nr.	Härtungsbedingungen	Flächenschrumpfen (%)	
		1 h	3 h
48	entfernt bei pH-Wert 7	1	15
49	Bad auf pH-Wert 8, 10 min.	1	1
50	Bad auf pH-Wert 9, 10 min.	1	1

Beispiele 51 bis 53

Proben des Stoffs, die wie in den Beispielen 48 bis 50 gehärtet wurden, färbte man danach mit einem Chromfarbstoff, Eriochrome Black PV 200 %, ohne Trocknen. Das Farbbad enthielt:

4 % Eriochrome Black PV 200 % -28-

2837851

3 % Essigsäure (bezogen auf das Gewicht der Wolle)

Farbstoff und Säure gab man zu dem Bad bei 30 °C zu und behandelte den Stoff 10 min. Die Temperatur hob man danach zum Kochen 45 min lang an und hielt 30 min aufrecht. Ameisensäure (1,5 %) gab man danach zu und setzte das Kochen weitere 30 min fort, worauf man das Bad auf 80 °C abkühlte und Kaliumdichromat (1,5 %) zugab. Das Bad ließ man wieder zum Kochen kommen und hielt 45 min aufrecht, spülte danach kalt und trocknete im Trommeltrockner. Eine unbehandelte Vergleichsprobe war im Farbbad enthalten. Die Waschergebnisse waren wie folgt:

Beispiel Nr.	Härtungsbedingungen	Flächenschrumpfen während des Färbens	Flächen- schrumpfen (%)	
			1 h	3 h
51	Bad auf pH-Wert 9, 10 min	0	3,0	14,0
52	Bad auf pH-Wert 3, 10 min	0	8,6	12
53	entfernt bei pH-Wert 7	6,0	70 %	-
-	unbehandelte Wolle	7,4	72 %	-

#### Beispiele 54 bis 56

Beispiel 45 wiederholte man an einem Shetland-Stoff. Der Stoff war bis zu einem Coverfaktor von 0,9 aus Shetland-Garn (Kammgarn-Garnnummer 2/8's) gestrickt bzw. gewirkt. Den Stoff schlichtete man mit 1 g/l nicht-ionischem Detergens (Lissapol N) und 2 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 40 °C 10 min lang, und spülte danach.

Die Proben erwärmte man in einem Bad mit einem Verhältnis von 40:1, einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur von 50 °C, mit einem Gehalt von 6 g/l  $\text{MgCl}_2$  und entweder 2,5 %, 2,0 % oder 1,5 % (Feststoffgehalt bezogen auf das Gewicht der Wolle) BAP + Dispersion eines anionischen aliphatischen Polyesterurethans (DLH) bei einem Verhältnis von 1:1. Die Temperatur und den pH-Wert hielt man aufrecht, bis das Ausziehen vollständig war. Die Stoffe härtete man danach in der Wärme bei 140 °C 15 min lang.

-29-

2837851

Beispiel Nr.	% RAB/Dispersion IMP h-z. auf das Gewicht der Wolle	Zeit bis zum Ausziehen (min)	Flächenschrumpfen (%)	
			1 h Waschen	3 h Waschen
54	2,5	45	0	0
55	2,0	40	1,8	2,3
56	1,5	45	1,4	6,25
unbehandelter Stoff			35	61

Beispiele 57 bis 59

Beispiel 54 wiederholte man, wobei man verschiedene Härtingsbedingungen anwendete. Das Ausziehen war in 60 min vollständig. Die Stoffe härtete man danach wie folgt:

- (I) Man entfernte den Stoff bei pH-Wert 7 und trocknete ihn im Trommeltrockner bei 100 °C 20 min.
- (II) Man hob den pH-Wert des Bades auf 8 an, hielt ihn 15 min aufrecht, trocknete im Trommeltrockner bei 100 °C 20 min lang.
- (III) Man hob den pH-Wert des Bades auf 9 und hielt ihn 15 min aufrecht, trocknete im Trommeltrockner bei 100 °C 20 min.

Beispiel Nr.	Härtingsbedingungen	Flächenschrumpfen (%)	
		1 h Waschen	3 h Waschen
57	entfernt bei pH-Wert 7	4,5	10,5
58	Bad auf pH-Wert 8, 15 min.	0,8	2
59	Bad auf pH-Wert 9, 15 min.	3	1,9

Beispiel 60

500 g eines Handstrickgarnes mit der Garnnummer 4/8's schlichtete man in einer Labor-Strangfärbmaschine mit einem Badverhältnis von 30:1 und einem Gehalt von 1 g/l nicht-ionischem Detergenz (Lissapol N) und 2 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40 °C 10 min lang, und spülte danach. Das Bad brachte man danach auf ein Badverhältnis von

- 30 -

2837851

30:1, einen pH-Wert von 9, eine Temperatur von 50 °C und einen Gehalt von 3,0 % (Feststoff bezogen auf das Gewicht der Wolle). BAP + Dispersion eines anionischen aliphatischen Polyesterurethans (Impranil DLH) mit einem Verhältnis von 1:1 und 4 g/l  $\text{MgCl}_2$ . Den pH-Wert und die Temperatur hielt man aufrecht, bis das Ausziehen vollständig war. Das Garn spülte man danach und trocknete bei 140 °C 15 min lang. Proben des Stoffes strickte bzw. wirkte man danach bis zu einem Coverfaktor von 0,9 und prüfte sie durch Waschen in der Cubex-Maschine mit den nachstehenden Ergebnissen:

	Flächenschrumpfen (%)	
	1 h	3 h
behandelt 3 % BAP/Dispersion DLH	6,5	12
unbehandelt	58	-

030012/0074